

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-166075

(P2003-166075A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 2 3 C 22/46

C 2 3 C 22/46

4 K 0 2 6

28/00

28/00

C 4 K 0 4 4

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-366718(P2001-366718)

(71) 出願人 000109657

(22) 出願日 平成13年11月30日 (2001.11.30)

ディップソール株式会社
東京都中央区銀座1丁目3番9号(72) 発明者 大島 勝英
東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップ
ソール株式会社テクニカルセンター内(72) 発明者 田中 茂実
東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップ
ソール株式会社テクニカルセンター内(74) 代理人 100059959
弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に六価クロムフリー防錆皮膜を形成するための処理溶液、六価クロムフリー防錆皮膜及びその形成方法。

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、六価クロムを含有せず、極めて薄い処理濃度の液から従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する、極めて薄い皮膜を形成するための処理溶液を提供することを目的とする。

【解決手段】 シリコン化合物を含有し、三価クロムとシュウ酸とを0.5~1.5のモル比で含有し、三価クロムがシュウ酸との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオンが、シュウ酸と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とを含む六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液であって、シリコン化合物を含有し、三価クロムとシュウ酸とを0.5～1.5のモル比で含有し、三価クロムがシュウ酸との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオンが、シュウ酸と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とを含む六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための前記処理溶液。

【請求項2】 シリコン化合物が酸性コロイダルシリカである請求の範囲第1項に記載の処理溶液。

【請求項3】 三価クロムの濃度が0.2～5g/Lであり、シュウ酸の濃度が0.2～13g/Lであり、コバルトイオンの濃度が0.2～10g/Lであり、シリコンの濃度が1～20g/Lである請求の範囲第1項又は第2項に記載の処理溶液。

【請求項4】 硝酸、硫酸及び塩酸の無機塩からなる群から選択される少なくとも1種以上の無機塩を含む請求の範囲第1項から第3項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項5】 無機塩の濃度が1～50g/Lである請求の範囲第4項に記載の処理溶液。

【請求項6】 pHが0.5～4である請求の範囲第1項から第5項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項7】 亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とSiO₂とを含む、亜鉛及び亜鉛合金めっき上の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜であって、SiO₂含有量が1～10mg/dm²であり、亜鉛に対するクロムの比率(Cr/(Cr+Zn))が15質量%以上であり、クロムに対するコバルトの比率(Co/(Cr+Co))が1～40質量%であり、クロムに対するシュウ酸の比率(シュウ酸/(Cr+シュウ酸))が5～50質量%であることを特徴とする前記六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜。

【請求項8】 前記三価クロメート皮膜が、少なくとも2層から成る請求の範囲第7項に記載の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜。

【請求項9】 前記三価クロメート皮膜の膜厚が、0.05～2μmである請求の範囲第7項又は第8項に記載の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜。

【請求項10】 下層皮膜の膜厚が、1.0μm以下である請求の範囲第8項又は第9項に記載の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜。

【請求項11】 亜鉛及び亜鉛合金めっきを請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の処理溶液に接触させることを特徴とする六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜の形成方法。

【請求項12】 請求の範囲第7項から第10項のいずれか一項に記載の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜上に、さらにオーバーコート処理を施すことを特徴とする亜鉛及び亜鉛合金めっきの防錆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液、六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜及びその形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属表面の防食方法として亜鉛及び亜鉛合金めっきを行う方法があるが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後六価を含むクロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、六価クロムが人体や環境に悪い影響を与える事が指摘され、六価クロムの使用を規制する動きが、活発になってきている。その代替技術の一つとして三価クロムを使用した防錆皮膜がある。例えば特公昭63-015991では、三価クロムとフッ化物、有機酸、無機酸、硫酸コバルトのような金属塩を混合して処理する方法が開示されている。しかし、この浴はフッ化物を使用しているため環境的に問題がある。また、特公平03-010714では、三価クロムと酸化剤、有機酸、無機酸、セリウム等の金属塩を混合して処理する方法が開示されている。この方法では、酸化剤及びセリウムを使用しているため三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。さらに、特開2000-509434では、三価クロム5～100g/Lと硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を使用して処理する方法が開示されている。この方法ではクロム酸濃度等が高く高温処理を行うため厚い皮膜ができ、良好な耐食性が得られるという利点はあるが、安定して緻密な皮膜を作成することが困難なため、安定した耐食性が選られない欠点がある。また処理浴中の三価クロム濃度が高く、有機酸も多量に使用しているため廃水処理が困難であり、且つ処理後に生成するスラッジも膨大な量になる。処理液に六価クロムを使用しない事による環境メリットは認めたとしても、他方で大量の廃棄物を生み出すという新たな環境負荷を与えることにより重大な欠点がある。また、米国特許第4578122号には、低濃度の三価クロムと有機酸とニッケル等の金属塩で処理する方法が、米国特許第5368655号には、低濃度の三価クロムと有機酸で処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、従来のクロメートに比較して耐食性が充分ではない。以上上記のように三価クロム塩の溶液に亜鉛及び亜鉛合金を浸漬すると、クロムを含有する皮膜が生成することが知られている。しかしながら、得られる皮膜の防錆効果(耐食性)は弱く従来の六価クロムより得られる防錆皮膜と同等の皮膜を得るためには処理液中のク

ロム濃度を高くし、さらに処理温度を高く、処理時間も長くして皮膜を厚くする必要があった。そのために、消費エネルギーが大きく、かつ廃棄スラッジ量も多くなり環境対策上望ましいものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、六価クロムを含有せず、極めて薄い処理濃度の液から従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する皮膜を、極めて薄い皮膜で提供することを目的とする。特に耐熱耐食性に優れた六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を提供することを目的とする。本発明は、又、この皮膜を得るために用いる六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜形成用処理溶液とその形成方法を提供することを目的とする。さらに従来の六価クロメートと同様な装置、工程をそのまま使用できる形成方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に亜鉛めっきを析出させた後、特定の組成の三価クロメート処理溶液を用いて難溶性シュウ酸コバルト塩とSiとを含有させた三価クロメート皮膜を形成させることにより、上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は亜鉛及び亜鉛合金めっき上に六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液であって、シリコン化合物を含有し、三価クロムとシュウ酸とを0.5～1.5のモル比で含有し、三価クロムがシュウ酸との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオンが、シュウ酸と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とSiとを含む六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を形成するための前記処理溶液を提供する。

【0005】また、本発明は亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とSiO₂とを含む、亜鉛及び亜鉛合金めっき上の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜であって、SiO₂含有量が1～10mg/dm²であり、亜鉛に対するクロムの比率(Cr/(Cr+Zn))が15質量%以上であり、クロムに対するコバルトの比率(Co/(Cr+Co))が1～40質量%であり、クロムに対するシュウ酸の比率(シュウ酸/(Cr+シュウ酸))が5～50質量%であることを特徴とする前記六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を提供する。さらに、本発明は亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させることを特徴とする六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜の形成方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、

あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。上記基体は、常法により亜鉛及び亜鉛合金めっきが施される。基体上に亜鉛めっきを析出させるには、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれでもよい。基体上に析出する亜鉛めっきの厚みは任意とすることができるが、1μm以上、好ましくは5～25μm厚とするのがよい。また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、ニッケル供析率5～20質量%の亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、錫-亜鉛合金めっき等が挙げられる。基体上に析出する亜鉛及び亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、1μm以上、好ましくは5～25μm厚とするのがよい。本発明では、このようにして基体上に亜鉛及び亜鉛合金めっきを析出させた後、例えば、必要な場合には水洗し、本発明の三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液に接触、例えば、この処理溶液を用いて浸漬処理を行う。

【0007】本発明の前記処理溶液において、三価クロムの供給源としては三価クロムを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム等の三価クロム塩を使用し、又はクロム酸や重クロム酸塩等の六価クロムを、還元剤にて三価に還元することもできる。上記三価クロムの供給源は、一種あるいは二種以上を使用することができる。処理溶液中の三価クロムの濃度は、排水処理性の観点からすると、できるだけ低濃度とするのが好ましいが、耐食性を考慮して、0.2～5g/Lが好ましく、1～5g/Lがもっとも好ましい濃度である。本発明においてこの低濃度範囲で三価クロムを用いると、排水処理、経済的にも有利である。又、シュウ酸としては、酸あるいはそれらの塩(例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩)の一種または二種以上を使用することができる。シュウ酸の濃度は0.2～13g/Lであるのが好ましく、より好ましくは2～13g/Lである。又、コバルトイオンの供給源としては、二価コバルトを含むいずれのコバルト化合物も使用することができるが、好ましくは、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルトを使用する。コバルトイオンの濃度は0.2～10g/Lであるのが好ましく、より好ましくは0.5～8g/Lである。特に耐熱耐食性を向上させるためには2.0g/L以上であるのがよい。皮膜中のコバルトの量は処理溶液中のコバルトイオン濃度の増加に従って増え、それに比例して耐食性も向上する。処理溶液中の酸化クロムとシュウ酸とのモル比は、0.5～1.5であるのが好ましく、より好ましくは0.8～1.3である。さらに、Si化合物としては各種の珪酸化合物が使用できるが、好ましくは酸性コロイダルシリカである。Siの濃度は、1～20g/Lであるのが好ましく、より好ましくは2～10g/Lである。

【0008】また、前記処理溶液は硝酸、硫酸及び塩酸の無機塩からなる群から選択される少なくとも1種以上の無機塩を含んでもよい。無機塩（塩酸、硫酸、硝酸）イオンの濃度は、1～50g/Lであるのが好ましく、より好ましくは、5～20g/Lである。上記の他に、リン酸、亜リン酸等のリンの酸素酸、及びそれらのアルカリ塩等から選ばれる1種以上を添加してもよい。その濃度は0.1～50g/Lであるのが好ましく、より好ましくは0.5～20g/Lである。さらにマロン酸、コハク酸のジカルボン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等のオキシカルボン酸、トリカルバリル酸等の多価カルボン酸をさらに加えてもよい。その濃度は1～30g/L含有させるのが好ましい。本発明の処理溶液のpHは0.5～4にするのが好ましい。より好ましくは2～2.5である。この範囲にpHを調整するために、前記無機酸イオンを用いてもよく、又水酸化アルカリ、アンモニア水などのアルカリ剤を用いてもよい。本発明で用いる処理溶液における上記必須成分の残分は水である。処理溶液中、三価クロムとシュウ酸は下記一般式の構造を有するものと推察される安定な水溶性錯体を形成して存在し、コバルトイオンは、シュウ酸と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、安定に存在する必要がある。

【0009】

【化1】 $[(Cr)_1 \cdot (C_2O_4)_m \cdot (H_2O)_n]^{+(n-3)}$

(Crとシュウ酸のモル比： $0.5 < m/1 < 1.5$, $n = 6 - 2m/1$ 、対イオンの限定はない。)

【0010】例えば、上記の安定なクロム錯体が形成されない場合、または、過剰のシュウ酸イオンを処理溶液中に含有する場合は、コバルトイオンが、処理溶液中のフリーシュウ酸と反応し、シュウ酸コバルトの沈殿を生じる。その結果、耐食性の良い化成皮膜を得ることはできない。さらに、この処理溶液にSi化合物を添加することにより、本発明の処理溶液から下記に記載される方法により作製されたシュウ酸コバルトを含有する三価クロメート皮膜は、SiとOを主成分とした上層皮膜とCrとOを主成分とした下層皮膜の2重構造を有する三価クロメート皮膜を形成し、耐食性を低下することなくCrを含有する下層皮膜の厚みを薄くすることが可能となった。亜鉛及び亜鉛合金めっきを本発明の処理溶液に接触させた場合、下記において推察されるように亜鉛と反応して、亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とを含む六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成する。

【0011】亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させて作製した本発明の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜は、亜鉛とクロムとコバルトとシュウ酸とSiO₂とを含む、亜鉛及び亜鉛合金めっき上の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜である。SiO₂含有量が1～10mg/dm²であり、好ましくは1～5mg/dm²である。亜鉛に対するクロムの比率(Cr/(Cr+Zn))が15質量%以上

であり、好ましくは20～60質量%以上である。クロムに対するコバルトの比率(Co/(Cr+Co))が1～40質量%、好ましくは4～40質量%である。クロムに対するシュウ酸の比率(シュウ酸/(Cr+シュウ酸))が5～50質量%、好ましくは15～50質量%である。

【0012】本発明の亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させる方法としては、上記処理溶液に亜鉛及び亜鉛合金めっきした物を浸漬するのが一般的である。例えば10～40℃の液温で5～600秒間浸漬するのが好ましく、より好ましくは15～120秒間浸漬する。なお、表面を活性化するために、クロメート処理前に被処理物を希硝酸溶液に浸漬させてもよい。上記以外の条件や処理操作は、従来のクロメート処理方法に準じて行うことができる。

【0013】また、本発明の六価クロムフリー防錆三価クロメート皮膜上にオーバーコート処理を施すことにより、更に耐食性を向上させることが出来、より耐食性を持たせるには、大変有効な手段である。例えば、まず、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に上記三価クロメート処理を行い、水洗後オーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥する。また、三価クロメート処理乾燥後、新たにオーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥することも出来る。ここで、オーバーコートとは、珪酸塩、リン酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜も有効である。このようなオーバーコートを施すためのオーバーコート処理液としては、例えば、ディップソール(株)製のディップコートW、CC445などを用いることができる。オーバーコート皮膜の厚みは任意とすることができるが、0.1～30μmとするのがよい。さらに、着色するために本処理液に染料を添加することや、一度本処理液で処理した後、染料を含有した液で処理することもできる。

【0014】皮膜形成の反応機構:本発明の三価クロメート皮膜形成の反応機構は次のように推察できる。

① 水素イオンと硝酸のような酸化剤の働きによるZnの溶解反応。

② それに伴う被メッキ界面での水素イオンの消費とpHの上昇。

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$, $2H + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (pH上昇)

③ pH上昇によるCr(三価)とシュウ酸キレートとの安定度の低下、Cr水酸化物の生成・沈着、及び余剰のシュウ酸の生成。(1/m=1場合)

$[CrC_2O_4 \cdot (H_2O)_4]^+ \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + C_2O_4^{2-} + 3H^+ + H_2O$

④ 余剰のシュウ酸とコバルトイオンの反応による難溶性金属塩の生成・沈着。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 \downarrow$

⑤ 同時にpHの上昇による SiO_2 の析出・成長と反応の停止。

図1に示すpH曲線は、これらの反応機構を裏付けている。シュウ酸のpH曲線及びシュウ酸-CrのpH曲線から判るように、約pH4.5以上において、この安定なシュウ酸とCrの錯体は安定化を失う。そして、シュウ酸-Cr-Co系のpH曲線からも、pH4.5付近より高くなるとCoの沈殿も生成していることが判る。また、下記の実験結果からも、被膜形成中に不溶性のシュウ酸コバルトが生成すると推察できる。

実験1：シュウ酸-Crの安定な錯体溶液に、Co塩を添加しても沈殿は発生しない。

実験2：シュウ酸-Crの安定な錯体溶液に、さらにシュウ酸を添加しても、沈殿は発生しない。

実験3：実験1の液（Coイオンの存在）にさらにシュウ酸を添加すると、沈殿が発生する。

実験4：実験2（過剰のシュウ酸イオンの存在）の液にCo塩を添加すると、沈殿が発生する。

実験5：（キレートしていない場合）シュウ酸の溶液にCo塩を添加すると、沈殿が発生する。

【0015】皮膜分析結果：本発明の三価クロメート皮膜は、上述のように、水に対してきわめて溶解度の低いシュウ酸コバルトが、化成皮膜の反応中にめっき皮膜界面で生成することから、生成中の三価クロム化成皮膜層に取り込まれ、皮膜の緻密化により強固な防錆皮膜になると考えられる。実際に、クロム：シュウ酸=1：1（モル比）で、かつコバルトイオンとコロイダルシリカを含有した溶液を用いた場合の、三価クロメート皮膜の分析結果は、表1の通りである。確かにそのモル比から計算すると、シュウ酸コバルト（ CoC_2O_4 ）とほぼ一致した。また、AES測定チャートより、下層皮膜中にはクロムが多く、上層皮膜中には SiO_2 が多いことがわかる。

【0016】

【表1】表1

Cr (mg/dm ²)	Co (mg/dm ²)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (mg/dm ²)	SiO_2 (mg/dm ²)	皮膜厚 (nm)	
0.3	0.04	0.06	1.2	Si-O層：48 (上層)	Cr-O層：34 (下層)

【0017】ここで、皮膜の膜厚は、AES（オージェ電子分光分析：図2）で測定した。また、Cr、Co、Si及びシュウ酸は、皮膜をメタンスルホン酸に溶解させ、Cr、Co及びSiはAA（原子吸光光度計）で、シュウ酸はHPLC（高速液体クロマトグラフィー：図3）にて測定した。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に直接三価クロメート皮膜を生成することができ、この方法により得られためっき物は、亜鉛及び亜鉛合金めっき自体の耐食性に加え、更に三価クロメート皮膜の有する、優れた耐食性を合わせもつ。さらに、三価クロムが低濃度であるため、排水処理に有利であり、経

済的にも優れる。めっき上に直接三価クロメート生成することにより得られる皮膜は、耐食性、耐塩水性及び耐熱性が従来の六価クロメートと同等であるだけでなく、耐熱耐食性に優れているために、今後いろいろな分野で幅広く利用されることが期待できる。

【0019】

【実施例】

【実施例1～5】銅板にジンケートZnめっき（ディップソール（株）製NZ-98）を厚さ8μm施したものを、表2に示す三価クロメート処理溶液に浸漬し、次いで水洗いした。

【0020】

【表2】表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Cr ³⁺ (g/L)	1	3	4	5	5
NO ₃ ⁻ (g/L)	5	12	20	25	30
PO ₄ ⁻ (g/L)	0	0	0	0.3	1
シュウ酸 (g/L)	3	8	12	15	15
マロン酸 (g/L)	0	0.2	0	0	0
コハク酸 (g/L)	0	0	0	0	2
Co ²⁺ (g/L)	0.2	0.5	1	1	1
Si (g/L)	2	2	5	2	5
処理溶液の pH	2.0	2.0	2.3	1.8	2.2
処理温度 (℃)	30	30	30	30	30
処理時間 (秒)	60	40	40	40	40

表中、Cr³⁺はCrCl₃（実施例3、5）、Cr(NO₃)₃（実施例1、2、4）を使用し、シュウ酸は2水塩を使用し、Co²⁺はCo(NO₃)₂を使用した。NO₃⁻としてはHNO₃（実施例3、5）、NaNO₃（実施例1、2、4）を添加した。Siとして酸性コロイダルシリカ（日産化学製スノーテックスO：Si含有量10%）を使用した。残部は水である。また、pHはNaOHで調整した。

【0021】

【実施例6～8】実施例3の三価クロメート処理後、オーバーコート処理を行った。オーバーコート処理条件を表3に示す。

【0022】

【表3】表3

	実施例 6	実施例 7	実施例 8
オーバーコートの種類	珪酸塩系 無機皮膜	ポリウレタン系 有機皮膜	メタクリル樹脂系 有機皮膜
処理濃度	200mL/L	100mL/L	原液使用
処理条件	45℃-45 秒	25℃-60 秒	25℃-60 秒
薬品銘柄	ディップソール (株)製 C C - 4 4 5	第一工業製薬(株)製 スーパーフレグス R3000	ディップソール(株) 製ディップコートW

【0023】

【比較例1】銅板に8μm亜鉛めっきを施したものに六価クロメート処理を行った。六価クロメートはディップソール(株)製Z-493（10mL/L）を使用した。

【比較例2】銅板に8μm亜鉛めっきを施したものに下記の組成で三価クロメート処理を行った。

Cr(NO₃)₃ 15g/L (Cr³⁺として3.3g/L)

NaNO₃ 10g/L

シュウ酸2水塩 10g/L

pH 2.0 (NaOHで調整)

(但し、処理条件は、30℃-40秒で行った。)

【比較例3】銅板に8μm亜鉛めっきを施したものに特開2000-509434の実施例に記載された下記の組成で三価クロメートを行った。

CrCl₃・6H₂O 50g/L (Cr³⁺として9.8g/L)

Co(NO₃)₂ 3g/L (Coとして1.0g/L)

NaNO₃ 100g/L

マロン酸 31.2g/L

pH 2.0

(但し、処理条件は、30℃-40秒で行った。)

【0024】工程：なお、上記処理工程は以下の通りである。

めっき → 水洗 → 硝酸活性 → 水洗 → クロメート処理 → 水洗 → (オーバーコート処理)¹ → 乾燥² → (熱処理)³

注1：オーバーコート処理を行う時のみ

注2：乾燥は60～80℃-10分

注3：加熱耐食性の試験をする場合に200℃-2時間処理する。

【0025】塩水噴霧試験：実施例1～8及び比較例1～3で得られた亜鉛めっきの外観及び塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）結果をまとめて表4に示す。ま

た、実施例1～5、比較例1～3の三価クロメート皮膜を200℃-2時間加熱処理後の塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)結果も表4に示す。表4に示されるように、実施例1～5の皮膜の場合でも比較例1の従来クロメート皮膜と比較し同等以上の耐食性が得られた。特に、加熱処理後は、耐食性の低下は、ほとんど認められなかった。また、実施例6～8でオーバーコート処理した皮膜は、従

来のクロメートより良い耐食性結果が得られた。なお、表5には実施例1～5及び比較例1と3で得られたクロメート皮膜について、亜鉛、クロム、コバルト、シリコン及びシュウ酸の含有量、及び皮膜厚を示す。

【0026】

【表4】表4 塩水噴霧試験結果(JIS-Z-2371)

	皮膜の外観	耐食性 白錆(5%)発生までの時間(Hrs)		備考
		加熱なし	加熱あり	
実施例1	薄い青色	300	120	30℃-60秒
2	薄い青色	500	240	30℃-40秒
3	薄い青色	500	480	30℃-40秒
4	薄い青色	500	480	30℃-40秒
5	薄い青色	500	480	30℃-40秒
6	乳白色	1000以上	1000以上	オーバーコート有
7	乳白色	1000以上	1000以上	オーバーコート有
8	乳白色	1000以上	1000以上	オーバーコート有
比較例1	赤緑色	240	24	25℃-30秒
2	薄い青色	24	24	30℃-40秒
3	紫がかった赤緑色	72	48	30℃-40秒

【0027】

有量、及び皮膜厚

【表5】亜鉛、クロム、コバルト、シュウ酸及びSiO₂含

	Zn 含有量 (mg/dm ²)	Cr/(Cr+Zn) (質量%)	Co/(Cr+Co) (質量%)	C ₂ O ₄ ²⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ +Cr (質量%)	SiO ₂ 含有量 (mg/dm ²)	皮膜厚 (μm)
実施例1	0.50	33	4	17	1.20	0.07
2	0.60	33	6	17	2.00	0.08
3	0.60	33	12	17	1.20	0.08
4	0.60	34	11	16	1.20	0.09
5	0.60	34	11	16	2.20	0.09
比較例1	1.30	68	0	0	0.00	0.30
3	2.20	31	3	0	0.00	0.10

【図面の簡単な説明】

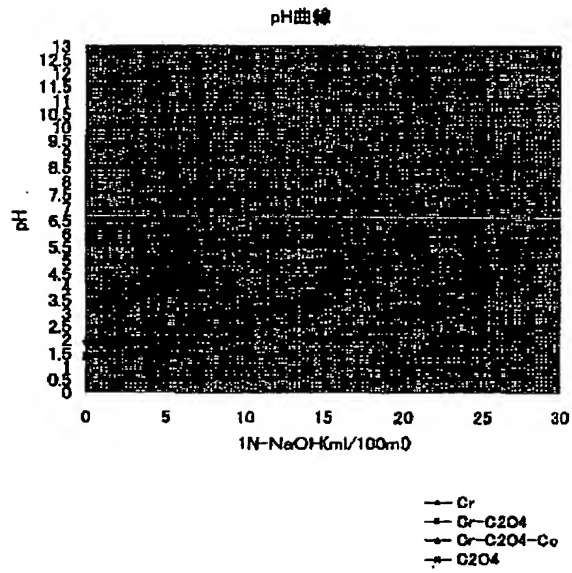
【図1】Cr、シュウ酸-Cr系、シュウ酸-Cr-Co系及びシュウ酸のpH曲線を示す。

【図2】本発明の皮膜のAES(オージェ電子分光分

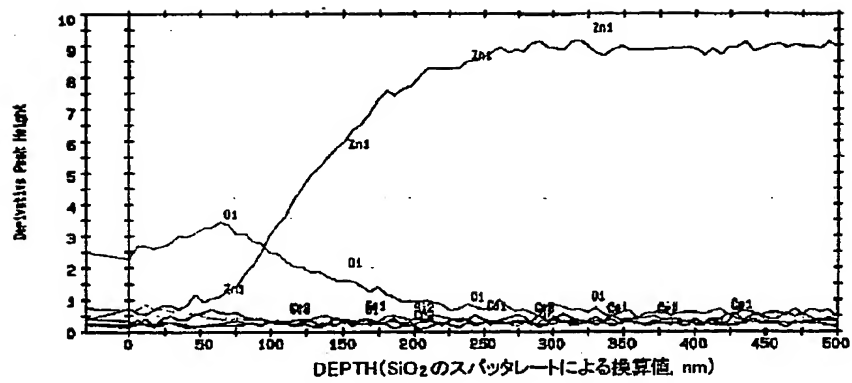
析)の分析チャートを示す。

【図3】本発明の皮膜のHPLC(高速液体クロマトグラフィー)の分析チャートを示す。

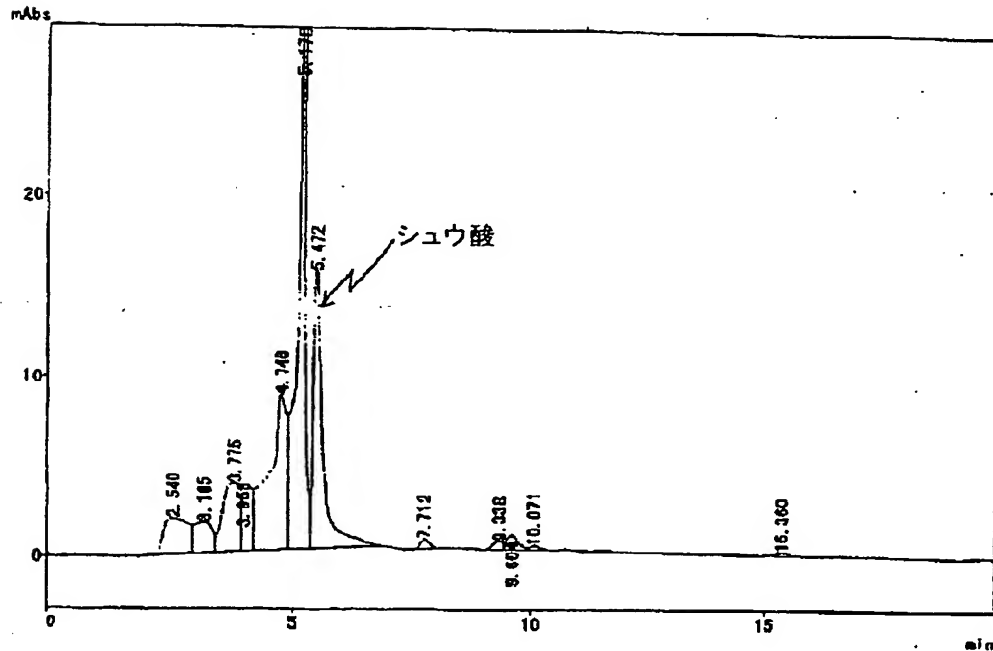
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成14年2月15日(2002.2.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】金属表面の防食方法として亜鉛及び亜鉛合金めっきを行う方法があるが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後六価を含むクロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、六価クロムが人体や環境に悪い影響を与える事が指摘され、六価クロムの使用を規制する動きが、活発になってきている。その代替技術の一つとして三価クロムを使用した防錆皮膜がある。例えば特公昭63-015991では、三価クロムとフッ化物、有機酸、無機酸、硫酸コバルトのような金属塩を混合して処理する方法が開示されている。しかし、この浴はフッ化物を使用しているため環境的に問題がある。また、特公平03-010714では、三価クロムと酸化剤、有機酸、無機酸、セリウム等の金属塩を混合して処理する方法が開示されている。この方法では、酸化剤及

びセリウムを使用しているため三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。さらに、特開2000-509434では、三価クロム5~100g/Lと硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を使用して処理する方法が開示されている。この方法では三価クロム濃度等が高く高温処理を行うため厚い皮膜ができ、良好な耐食性が得られるという利点はあるが、安定して緻密な皮膜を作成することが困難なため、安定した耐食性が選られない欠点がある。また処理浴中の三価クロム濃度が高く、有機酸も多量に使用しているため排水処理が困難であり、且つ処理後に生成するスラッジも膨大な量になる。処理液に六価クロムを使用しない事による環境メリットは認めたととしても、他方で大量の廃棄物を生み出すという新たな環境負荷を与えることにより重大な欠点がある。また、米国特許第4578122号には、低濃度の三価クロムと有機酸とニッケル等の金属塩で処理する方法が、米国特許第5368655号には、低濃度の三価クロムと有機酸で処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、従来のクロメートに比較して耐食性が充分ではない。以上上記のように三価クロム塩の溶液に亜鉛及び亜鉛合金を浸漬すると、クロムを含有する皮膜が生成することが知られている。しかしながら、得られる皮膜の防錆効果(耐食性)は弱く従来の六価クロムより得

られる防錆皮膜と同等の皮膜を得るためには処理液中のクロム濃度を高くし、さらに処理温度を高く、処理時間も長くして皮膜を厚くする必要があった。そのために、消費エネルギーが大きく、かつ廃棄スラッジ量も多くなり環境対策上望ましいものではなかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。上記基体は、常法により亜鉛及び亜鉛合金めっきが施される。基体上に亜鉛めっきを析出させるには、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれでもよい。基体上に析出する亜鉛めっきの厚みは任意とすることができるが、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\sim 25\mu\text{m}$ 厚とするのがよい。また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、ニッケル共析率 $5\sim 20$ 質量%の亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、錫-亜鉛合金めっき等が挙げられる。基体上に析出する亜鉛及び亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\sim 25\mu\text{m}$ 厚とするのがよい。本発明では、このようにして基体上に亜鉛及び亜鉛合金めっきを析出させた後、必要な場合には水洗、または水洗後、硝酸活性処理してから、本発明の三価クロメート皮膜を形成するための処理溶液に接触、例えば、この処理溶液を用いて浸漬処理を行う。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明の前記処理溶液において、三価クロムの供給源としては三価クロムを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム等の三価クロム塩を使用し、又はクロム酸や重クロム酸塩等の六価クロムを、還元剤にて三価に還元すること

もできる。上記三価クロムの供給源は、一種あるいは二種以上を使用することができる。処理溶液中の三価クロムの濃度は、排水処理性の観点からすると、できるだけ低濃度とするのが好ましいが、耐食性を考慮して、 $0.2\sim 5\text{g/L}$ が好ましく、 $1\sim 5\text{g/L}$ がもっとも好ましい濃度である。本発明においてこの低濃度範囲で三価クロムを用いると、排水処理、経済的にも有利である。又、シュウ酸としては、酸あるいはそれらの塩（例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩）の一種または二種以上を使用することができる。シュウ酸の濃度は $0.2\sim 13\text{g/L}$ であるのが好ましく、より好ましくは $2\sim 13\text{g/L}$ である。又、コバルトイオンの供給源としては、二価コバルトを含むいずれのコバルト化合物も使用することができるが、好ましくは、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルトを使用する。コバルトイオンの濃度は $0.2\sim 10\text{g/L}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.5\sim 8\text{g/L}$ である。特に耐熱耐食性を向上させるためには 2.0g/L 以上であるのがよい。皮膜中のコバルトの量は処理溶液中のコバルトイオン濃度の増加に従って増え、それに比例して耐食性も向上する。処理溶液中の三価クロムとシュウ酸とのモル比は、 $0.5\sim 1.5$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.8\sim 1.3$ である。さらに、Si化合物としては各種の珪酸化合物が使用できるが、好ましくは酸性コロイダルシリカである。Siの濃度は、 $1\sim 20\text{g/L}$ であるのが好ましく、より好ましくは $2\sim 10\text{g/L}$ である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【実施例】

【実施例1～5】銅板にジンケートZnめっき（ディップソール（株）製NZ-98）を厚さ $8\mu\text{m}$ 施したものを、表2に示す三価クロメート処理溶液に浸漬し、次いで水洗し、乾燥した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【表2】表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Cr ³⁺ (g/L)	1	3	4	5	5
NO ₃ ⁻ (g/L)	5	12	20	25	30
PO ₄ ⁻ (g/L)	0	0	0	0.3	1
シュウ酸 (g/L)	3	8	12	15	15
マロン酸 (g/L)	0	0.2	0	0	0
コハク酸 (g/L)	0	0	0	0	2
Co ²⁺ (g/L)	0.2	0.5	1	1	1
Si (g/L)	2	2	5	2	5
処理溶液の pH	2.0	2.0	2.3	1.8	2.2
処理温度 (°C)	30	30	30	30	30
処理時間 (秒)	60	40	40	40	40

表中、Cr³⁺はCrCl₃（実施例3、5）、Cr(NO₃)₃（実施例1、2、4）を使用し、シュウ酸は2水塩を使用し、Co²⁺はCo(NO₃)₂を使用した。NO₃⁻としてはHNO₃（実施例3、5）、NaNO₃（実施例1、2、4）を添加した。Siとして酸性コロイダルシリカ（日産化学製スノーテックスO：Si含有量10%）を使用した。残部は水である。また、pHはNaOHで調整した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】塩水噴霧試験：実施例1～8及び比較例1

～3で得られた亜鉛めっきの外観及び塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）結果をまとめて表5に示す。また、実施例1～5、比較例1～3の三価クロメート皮膜を200℃—2時間加熱処理後の塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）結果も表5に示す。表5に示されるように、実施例1～5の皮膜の場合でも比較例1の従来クロメート皮膜と比較し同等以上の耐食性が得られた。特に、加熱処理後は、耐食性の低下は、ほとんど認められなかった。また、実施例6～8でオーバーコート処理した皮膜は、従来のクロメートより良い耐食性結果が得られた。なお、表6には実施例1～5及び比較例1と3で得られたクロメート皮膜について、亜鉛、クロム、コバルト、SiO₂及びシュウ酸の含有量、及び皮膜厚を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 学
東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ
ブソール株式会社テクニカルセンター内
(72)発明者 山本 富孝
東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ
ブソール株式会社テクニカルセンター内

Fターム(参考) 4K026 AA07 AA11 AA22 AA24 AA25
BA06 BA12 CA13 CA19 CA26
CA32 CA33 CA38 CA40 CA41
DA03 DA13
4K044 AA02 AA06 AB02 AB03 AB04
BA10 BA15 BA17 BB03 CA16
CA18